

**Procédé pour maintenir liquide à la température ambiante une solution aqueuse de borate de sodium**

La présente invention est relative au traitement d'une solution aqueuse de borate de sodium résultant de la production d'hydrogène par décomposition de borohydrure de sodium, l'hydrogène étant destiné à des applications variées, et notamment à l'alimentation d'une pile à combustible d'un véhicule automobile.

Pour des raisons diverses telles que la recherche de l'indépendance énergétique, la réduction de la pollution, la réduction des émissions de gaz à effet de serres, ou afin d'économiser les ressources en hydrocarbure, on cherche à développer les procédés de production d'énergie à partir d'hydrogène. Ces procédés sont notamment des procédés utilisant des piles à combustible dans lesquelles l'hydrogène réagit avec un gaz oxygéné, pour produire de l'électricité.

Le développement de ces techniques suppose la mise au point de techniques de stockage d'hydrogène efficaces et sûres. On connaît par exemple le stockage d'hydrogène sous forme de gaz comprimé, on connaît également le stockage d'hydrogène sous forme de gaz liquéfié. Mais aucune de ces techniques ne répond parfaitement aux contraintes de l'industrie automobile notamment qui souhaite pouvoir équiper les véhicules de piles à combustibles alimentées en hydrogène. En effet, le stockage de gaz sous forme de gaz comprimé est très volumineux et peut conduire à des problèmes de sécurité du fait des très hautes pressions utilisées. Le stockage liquide présente également des inconvénients d'une part parce que la liquéfaction du gaz nécessite une utilisation d'énergie importante, d'autre part parce que la manipulation d'hydrogène liquide à des températures extrêmement basses comporte des risques qui rendent délicate son application à l'automobile.

Le problème de la production et du stockage de l'hydrogène dans des conditions de sécurité satisfaisante se pose également dans d'autres domaines d'application de l'hydrogène et par exemple dans le domaine médical, dans l'agroalimentaire ou dans les traitements thermiques.

Afin de remédier à ces inconvénients, on a proposé de stocker l'hydrogène dans les véhicules automobiles sous forme de borohydrure de

sodium et de produire de l'hydrogène à la demande en décomposant le borohydrure de sodium par réaction avec de l'eau pour produire d'une part de l'hydrogène et d'autre part un résidu constitué d'une solution aqueuse de borate de sodium. Cette technique qui a l'avantage de permettre de stocker de l'hydrogène de façon sûre et de produire de l'hydrogène de façon commode pour alimenter une pile à combustible d'un véhicule automobile, présente cependant un inconvénient. En effet, cette solution aqueuse de borate de sodium est récupérée et stockée dans un réservoir qui doit être vidé régulièrement. Or, la solution de borate de sodium qui est liquide à la température de réaction de l'eau avec le borohydrure de sodium (entre 100 et 180°C), a tendance à cristalliser lorsqu'elle se refroidit jusqu'à la température ambiante ce qui rend difficile la vidange du réservoir de borate de sodium.

Le but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient en proposant un moyen pour conserver liquide à la température ambiante les solutions de borate de sodium issues de la production d'hydrogène par décomposition du borohydrure de sodium.

A cet effet l'invention a pour objet un procédé pour maintenir liquide à une température de stockage une solution aqueuse de borate de sodium selon lequel pour faire passer ladite solution d'une température initiale à la température de stockage, on soumet ladite solution à un traitement thermique comprenant au moins un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse comprise entre 1 et 100°C par minute, jusqu'à une température de maintien comprise entre - 50°C et + 200°C, suivi d'un maintien à la température de maintien pendant un temps compris entre 1 seconde et 100 heures, suivi d'un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse compris entre 1 et 100°C.

De préférence, le traitement thermique comprend au moins deux maintiens à des températures de maintien différentes.

Avant réalisation du traitement thermique la solution aqueuse de borate de sodium est à une température initiale comprise entre 100 et 180°C, et après réalisation du traitement thermique, la solution aqueuse de borate de sodium est à une température de stockage comprise entre - 50°C et 300°C et de préférence entre - 20°C et 50°C.

De préférence, la solution aqueuse du borate de sodium contient de 5% à 65% en masse de borate de sodium et peut contenir en outre de 0% à

10% en masse de soude.

L'invention concerne également un procédé pour générer de l'hydrogène selon lequel on fait réagir du borohydrure de sodium avec de l'eau et on sépare d'une part un mélange constitué principalement d'hydrogène, et d'autre part une solution aqueuse de borate de sodium, dans lequel, on soumet la solution aqueuse de borate de sodium au traitement thermique selon l'invention.

Ce procédé peut être utilisé pour alimenter en hydrogène une pile à combustible.

De préférence, la pile à combustible est la pile à combustible d'un véhicule automobile.

Ce procédé peut également être utilisé pour générer de l'hydrogène utilisé notamment, en médecine, dans l'agroalimentaire, dans la fabrication de composant électronique, dans la réalisation de traitements thermiques de produits métalliques.

L'invention va maintenant être décrite plus en détails, mais d'une façon non limitative, et illustrée par un exemple.

Les inventeurs ont constaté de façon nouvelle et inattendue qu'une solution aqueuse de borate de sodium issue du procédé de production d'hydrogène par décomposition catalytique d'une solution aqueuse de borohydrure de sodium contenant une faible proportion de soude, conserve sa fluidité lorsqu'elle est soumise à un traitement thermique consistant en un enchaînement de séquences de refroidissement et/ou de réchauffement séparées par des maintiens à des paliers de températures. Les refroidissements ou les réchauffements doivent être effectués à des vitesses de réchauffage ou de refroidissement compris entre 1°C par minute et 100°C par minute, et de préférence inférieure à 50°C par minute, et mieux encore, inférieure à 20°C par minute. Les températures des paliers de maintien doivent être comprises entre - 50°C et + 200°C, et les temps de maintien à ces paliers doivent être compris entre 1 seconde et 100 heures, de préférence entre 10 secondes et 50 heures et mieux encore entre 30 secondes et 2 heures. Les vitesses de refroidissement ou de réchauffage, les températures des paliers, la durée des paliers, l'ordre d'enchaînement des séquences sont autant de paramètres qui permettent de contrôler le procédé.

Le procédé est utilisé pour amener une solution aqueuse du borate de sodium produite à une température initiale à une température de stockage. La température de stockage est comprise entre  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $300^{\circ}\text{C}$ , et de préférence, comprise entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $50^{\circ}\text{C}$ . Ces températures préférentielles correspondent aux températures que peut atteindre un réservoir d'un véhicule automobile restant dehors, selon la saison et le lieu.

A titre d'exemple on a réalisé le traitement suivant sur une solution aqueuse de borate de sodium qui était issue de la production d'hydrogène par décomposition de borohydrure de sodium par réaction avec de l'eau pour alimenter en hydrogène une pile à combustible :

- la solution aqueuse de borate de sodium était à la température de  $135^{\circ}\text{C}$  à la sortie du réacteur de décomposition du borohydrure de sodium,
- la solution a d'abord été refroidie jusqu'à la température de  $80^{\circ}\text{C}$  à la vitesse de  $5^{\circ}\text{C}$  par minute.
- La solution aqueuse de borate de sodium a été maintenue à la température de  $80^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures,
- puis la solution aqueuse de borate de sodium a été refroidie jusqu'à la température de  $60^{\circ}\text{C}$  à la vitesse de  $5^{\circ}\text{C}$  par minute,
- la solution aqueuse de borate de sodium a alors été maintenue à la température de  $60^{\circ}\text{C}$  pendant 8 heures,
- puis la solution aqueuse de borate de sodium a été refroidie jusqu'à la température de  $40^{\circ}\text{C}$  à la vitesse de  $5^{\circ}\text{C}$  par minute,
- la solution de borate de sodium a alors été maintenue à la température de  $40^{\circ}\text{C}$  pendant 15 heures,
- enfin, la solution aqueuse de borate de sodium a été amenée à la température ambiante, soit  $20^{\circ}\text{C}$  environ, à la vitesse de  $5^{\circ}\text{C}$  par minute.

A la suite de ce traitement thermique, la solution aqueuse de borate de sodium n'a pas présenté de cristallisation mais est restée sous forme de liquide visqueux. La solution ainsi obtenue était facilement manipulable et pouvait être extraite du réservoir de stockage de la solution aqueuse de borate de sodium sans aucune difficulté.

Ce procédé est particulièrement adapté aux traitements de la solution aqueuse de borate de sodium résultant du procédé de production d'hydrogène destiné à des usages divers et plus particulièrement destiné à

alimenter à la demande la pile à combustible d'un véhicule automobile.

Dans un véhicule automobile comportant une pile à combustible alimentée en hydrogène par décomposition du borohydrure de sodium, le borodhydrure de sodium est stocké sous forme de solution liquide dans un réservoir. Cette solution liquide a une concentration massique en borohydrure de sodium comprise entre 5 et 35 %, et de préférence de 15 % et 25 %. Cette solution peut comporter en outre une teneur comprise entre 0 % et 10 % en masse de soude et de préférence entre 0,5 % et 4 %, ajoutée pour stabiliser la solution aqueuse de borohydrure de sodium. Bien que cet ajout soit habituel, il n'est pas obligatoire. Lorsque le véhicule a besoin d'une production d'énergie électrique, du borohydrure de sodium en solution aqueuse est prélevé dans le réservoir de carburant et envoyé dans un réacteur catalytique où il est décomposé par la réaction avec l'eau, en hydrogène d'une part, et en borate de sodium d'autre part. Cette réaction est effectuée à une température comprise entre 100 à 180°C et de préférence supérieure à 110°C et mieux supérieure à 130°C, mais inférieure à 150°C et mieux inférieure à 140°C. Le produit de la réaction est alors envoyé dans un séparateur de gaz liquide qui sépare d'une part l'hydrogène gazeux mélangé éventuellement avec de la vapeur d'eau, et d'autre part une solution aqueuse contenant principalement du borate de sodium, qui est à une température également entre 100 et 180°C, de préférence entre 110°C et 150°C, et mieux comprise entre 130°C et 140°C.

Conformément au procédé de la présente invention, cette solution aqueuse de borate de sodium contenant également un peu de soude, est amenée à la température de stockage par un traitement thermique consistant en une succession de réchauffages ou de refroidissements et de maintiens à des températures de maintien comme cela vient d'être décrit. A la suite de ces traitements thermiques, la solution aqueuse de borate de sodium est envoyée dans un réservoir de stockage dans lequel elle reste liquide jusqu'à la vidange.

Comme on l'a déjà indiqué, le procédé peut être utilisé dans toute installation destinée à produire de l'hydrogène par décomposition du borohydrure de sodium, quelle que soit l'utilisation envisagée pour l'hydrogène ainsi produit.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé pour maintenir liquide à une température de stockage une solution aqueuse de borate de sodium selon lequel pour faire passer ladite solution d'une température initiale à la température de stockage, on soumet ladite solution aqueuse de borate de sodium à un traitement thermique comprenant au moins un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse comprise entre 1 et 100°C par minute, jusqu'à une température de maintien comprise entre - 50°C et + 200°C, suivi d'un maintien à la température de maintien pendant un temps compris entre 1 seconde et 100 heures, suivi d'un refroidissement ou un réchauffement à une vitesse compris entre 1 et 100°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement thermique comprend au moins deux maintiens à des températures de maintien différentes.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que avant réalisation du traitement thermique la solution aqueuse de borate de sodium est à une température initiale comprise entre 100 et 180°C, et après réalisation du traitement thermique, la solution aqueuse de borate de sodium est à une température de stockage comprise entre - 50°C et 300°C.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la température de stockage est comprise entre - 20°C et 50°C.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse de borate de sodium contient de 5% à 65% en masse de borate de sodium.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la solution aqueuse de borate de sodium contient en outre de 0% à 10% en masse de soude.

7. Procédé pour générer de l'hydrogène selon lequel on fait réagir du borohydrure de sodium avec de l'eau et on sépare d'une part un mélange gazeux constitué principalement d'hydrogène, et d'autre part une solution aqueuse de borate de sodium, caractérisé en ce que on soumet la solution aqueuse de borate de sodium au procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Utilisation du procédé selon la revendication 7 pour alimenter en hydrogène une pile à combustible.

9. Utilisation selon la revendication 8 caractérisée en ce que la pile à combustible est la pile à combustible d'un véhicule automobile.

10. Utilisation du procédé selon la revendication 7 pour générer de l'hydrogène utilisé en médecine, dans l'agroalimentaire, dans la fabrication de composants électroniques, dans la réalisation de traitements thermiques de produits métalliques.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/002321

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C01B3/06 C01B35/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>AMENDOLA S C ET AL: "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 25, no. 10, October 2000 (2000-10), pages 969-975, XP004205752 ISSN: 0360-3199 page 970, left-hand column, line 10 - page 971, left-hand column, line 23</p> <p style="text-align: center;">----- -/-</p>	1,7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 February 2005

Date of mailing of the international search report

04/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Harf-Bapin, E



## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	AMENDOLA S C ET AL: "AN ULTRASAFE HYDROGEN GENERATOR: AQUEOUS, ALKALINE BOROHYDRIDE SOLUTIONS AND RU CATALYST" PREPRINTS OF SYMPOSIA - AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. DIVISION OF FUEL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,, US, vol. 44, no. 4, 1999, pages 864-868, XP001028503 ISSN: 1521-4648 * pages 864-865, paragraphe "Background of the Borohydride H2 Generator" * page 865, last paragraph -----	1,7-9
A	US 2003/091879 A1 (RUSTA-SELLEHY ALI ET AL) 15 May 2003 (2003-05-15) paragraph '0037! - paragraph '0043! figure 1 -----	1,7-9
A	US 2003/118504 A1 (RUSTA-SALLEHY ALI ET AL) 26 June 2003 (2003-06-26) paragraph '0005! - paragraph '0017! paragraphs '0032!, '0033!, '0041!; figure 1 claims -----	1-4,7-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002321

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2003091879	A1	15-05-2003	NONE		
<hr/>					
US 2003118504	A1	26-06-2003	AU	2002351590 A1	15-07-2003
			WO	03055796 A1	10-07-2003
			CA	2464966 A1	10-07-2003
<hr/>					

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002321

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C01B3/06 C01B35/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-------------	--	-------------------------------

A	<p>AMENDOLA S C ET AL: "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst" INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 25, no. 10, octobre 2000 (2000-10), pages 969-975, XP004205752 ISSN: 0360-3199</p> <p>page 970, colonne de gauche, ligne 10 -</p> <p>page 971, colonne de gauche, ligne 23</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1,7-9
---	--	-------

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 février 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/03/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Harf-Bapin, E

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>AMENDOLA S C ET AL: "AN ULTRASAFE HYDROGEN GENERATOR: AQUEOUS, ALKALINE BOROHYDRIDE SOLUTIONS AND RU CATALYST" PREPRINTS OF SYMPOSIA - AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. DIVISION OF FUEL CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,, US, vol. 44, no. 4, 1999, pages 864-868, XP001028503 ISSN: 1521-4648 * pages 864-865, paragraphe "Background of the Borohydride H2 Generator" * page 865, dernier alinéa</p>	1,7-9
A	<p>US 2003/091879 A1 (RUSTA-SELLEHY ALI ET AL) 15 mai 2003 (2003-05-15) alinéa '0037! - alinéa '0043! figure 1</p>	1,7-9
A	<p>US 2003/118504 A1 (RUSTA-SALLEHY ALI ET AL) 26 juin 2003 (2003-06-26) alinéa '0005! - alinéa '0017! alinéas '0032!, '0033!, '0041!; figure 1 revendications</p>	1-4,7-9

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002321

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003091879 A1	15-05-2003	AUCUN	
US 2003118504 A1	26-06-2003	AU 2002351590 A1	15-07-2003
		WO 03055796 A1	10-07-2003
		CA 2464966 A1	10-07-2003